

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-317221

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 4/04

4/02

識別記号

P I

H 01 M 4/04

4/02

A

C

D

4/62

4/62

Z

10/40

10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-122049

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(22)出願日

平成10年(1998)5月1日

(72)発明者 島津 健児

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 湾曲した電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた性能を保持する湾曲した電池の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極用素材の可塑剤含有量が負極用素材に比べて多いか、あるいは負極用素材の可塑剤含有量が正極用素材に比べて多い積層物から可塑剤を除去し、非水電解液を含浸させることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極用素材の可塑剤含有量が負極用素材に比べて多いか、あるいは負極用素材の可塑剤含有量が正極用素材に比べて多い積層物から可塑剤を除去し、非水電解液を含浸させることを特徴とする湾曲した電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、湾曲した電池の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な非水電解質二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質として含む正極と、非水電解液とを具備したリチウム二次電池が知られている。

【0 0 0 3】 また、最近では負極に例えばコークス、黒鉛、炭素織維、樹脂焼成体、熱分解炭酸炭素のようなリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含むものを用い、正極としてリチウムコバルト酸化物やリチウムマンガン酸化物を含むものを用いるリチウムイオン二次電池の開発、商品化が活発に行われている。

【0 0 0 4】 ところで、二次電池のさらなる軽量化及び小型化を目的として、例えば米国特許公報第5, 296, 318号に開示されているように、ポリマー電解質二次電池が開発されている。このポリマー電解質二次電池は、図3に示すようなシート状の発電要素を水蒸気に對してパリア機能を有するフィルム材に密封した構造を有する。すなわち、前記シート状の発電要素は、シート状の正極1 1と、シート状の負極1 2と、前記正極1 1及び前記負極1 2の間に配置されたゲル状電解質層1 3とを備える。前記正極1 1は、リチウムイオンを吸収・放出する活物質、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む正極層1 4が多孔質集電体1 5に担持されたものからなる。前記負極1 2は、リチウムイオンを吸収・放出する活物質、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む負極層1 6が多孔質集電体1 7に担持されたものからなる。前記電解質層1 3は、非水電解液及びこの電解液を保持するペインダーを含むシートからなる。シートの正極端子1 8は、前記正極1 1の集電体1 5に接続されている。シートの負極端子1 9は、前記負極1 2の集電体1 7に接続されている。

【0 0 0 5】 このポリマー電解質二次電池においては、PHSや、携帯電話のような曲面を持つ電子機器に組み込みやすくなるために湾曲させられることが考えられていく。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記発電要素を湾曲させても、しばらくすると元の形に戻ってしまうという問題点がある。また、湾曲形状を保持させるために成形の際に力を加えると、前記発電要素にひび割れを生じ、ポリマー電解質二次電池の性能が損なわれるという問題点を生じる。

【0 0 0 7】 本発明は、優れた性能を保持する湾曲した電池の製造方法を提供しようとするものである。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る湾曲した電池の製造方法は、正極用素材の可塑剤含有量が負極用素材に比べて多いか、あるいは負極用素材の可塑剤含有量が正極用素材に比べて多い積層物から可塑剤を除去し、非水電解液を含浸させることを特徴とするものである。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】 まず、本発明に係る方法で製造される湾曲した電池の発電要素を図1を参照して説明する。

【0 0 1 0】 すなわち、発電要素は、下方に湾曲した正極1、負極2及びゲル状電解質層3とを備える。前記正極1は、リチウムイオンを吸収・放出する活物質、非水電解液及びこの電解液を保持するペインダーを含む正極層4が多孔質集電体5に担持されたものからなる。前記負極2は、リチウムイオンを吸収・放出する活物質、非水電解液及びこの電解液を保持するペインダーを含む負極層6が多孔質集電体7に担持されたものからなる。前記電解質層3は、非水電解液及びこの電解液を保持するペインダーを含むシートからなり、前記正極層4及び前記負極層6の間に配置されている。シートの正極端子8は、前記正極1の集電体5に接続されている。シートの負極端子9は、前記負極2の集電体7に接続されている。

【0 0 1 1】 以下、この湾曲した形状の発電要素を備える電池の製造方法について説明する。

【0 0 1 2】 (第1工程) 可塑剤を含む正極用素材と、可塑剤を含む負極用素材と、可塑剤を含む電解質層用素材とを作製する。この時、前記正極用素材の可塑剤含有量を前記負極用素材に比べて多くする。

【0 0 1 3】 <正極用素材> 前記正極用素材は、例えば、(a) 正極活物質、ペインダー、可塑剤及び必要に応じて導電性材料を溶媒の存在下で混練してベーストを調製し、前記ベーストをシート状に成形した後、得られたシートを集電体に積層することにより作製されるか、あるいは(b) 正極活物質、ペインダー、可塑剤及び必要に応じて導電性材料を溶媒の存在下で混練してベーストを調製し、前記ベーストを集電体に塗布し、加圧成形を施すことにより作製される。

【0 0 1 4】 前記正極活物質としては、種々の酸化物(例えば LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、例えば LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えば LiCoO_2 などのリ

チウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど)や、カルコゲン化合物(例えば、二硫化チタン、二硫化モリブデンなど)等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【0015】前記バインダーは、非水電解液を保持する性質を有する。かかるバインダーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレノンオキサイド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ポリテトラフルオロプロピレン、ビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体、ポリビニリデンフロライド(PvDF)等を用いることができる。中でも、VdF-HFP共重合体が好ましい。

【0016】前記可塑剤としては、バインダーとの相溶性に優れ、素材に柔軟性を付与することができ、熱圧着の際に素材を溶融させることができ、かつ容易に除去されるという4つの性質を有しているものが良い。前記可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジメチル(DMP)、エチルフタリルエチルグリコレート(EPEG)等を挙げることができる。

【0017】前記正極用素材は、導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてもよい。前記導電性材料としては、例えば、人造鉛、カーボンブラック(例えばアセチレンブラックなど)、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0018】前記多孔質集電体としては、例えば、アルミニウム製エキスパンドメタル、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製パンチメタル等を挙げることができる。また、前記多孔質集電体の代わりにアルミニウム箔のような金属箔を用いても良い。この場合、前記金属箔の片面に前記組成のシートを積層するか、あるいは前記組成のペーストを塗布する。

【0019】<負極用素材>前記負極用素材は、例えば、(a) 負極活性物質、バインダー、可塑剤及び必要に応じて導電性材料を溶媒の存在下で混練してペーストを調製し、前記ペーストをシート状に成形した後、得られたシートを集め電体に積層することにより作成されるか、あるいは(b) 負極活性物質、バインダー、可塑剤及び必要に応じて導電性材料を溶媒の存在下で混練してペーストを調製し、前記ペーストを集め電体に塗布し、加圧成形を施すことにより作成される。

【0020】前記負極活性物質としては、リチウミオン吸収・放出する炭素質材料を挙げることができる。かかる炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物(例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られるもの、コーカスや、メソフェーズピッチを焼成することにより得ら

れるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、500°C~3000°Cの温度で、常圧または減圧下にて前記メソフェーズピッチを焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0021】前記集電体としては、例えば、鋼製エキスピンドメタル、銅製メッシュ、銅製パンチメタル等を挙げができる。また、前記多孔質集電体の代わりに銅箔のような金属箔を用いても良い。この場合、前記金属箔の片面に前記組成のシートを積層するか、あるいは前記組成のペーストを塗布する。

【0022】前記バインダー、可塑剤及び導電性材料としては、前述した正極用素材で説明したと同様なものが用いられる。

【0023】優れた充放電性能を維持しつつ、下方(負極側)に凸溝を設けるには、前記正極用素材の可塑剤含有量をバインダー量に対して1.74~1.84倍にし、かつ前記負極用素材の可塑剤含有量をバインダー量に対して1.42~1.52倍にすることが好ましい。

【0024】<電解質層用素材>この電解質用素材は、例えば、バインダー及び可塑剤を溶媒の存在下で混練してペーストを調製し、製造することにより作成される。

【0025】前記バインダー及び前記可塑剤としては、前述した正極用素材で説明したものと同様なものが用いられる。

【0026】前記ペーストに有機物粒子、あるいは酸化硅素粉末のような無機粒子を添加することによって、電解質層の強度を向上させることができる。

【0027】(第2工程) 前記正極用素材及び前記負極用素材の間に前記電解質層用素材を配置し、これを熱圧着させることにより積層を得る。なお、熱圧着せらる代わりに、ペースト状の電解質用素材を前記正極用素材か、あるいは前記負極用素材に塗布し、積層物を形成しても良い。

【0028】(第3工程) 前記積層物中の可塑剤を除去する。

【0029】この可塑剤の除去は、溶媒抽出によって行うことが好ましい。

【0030】前記溶媒抽出は、溶媒に超音波を加えたり、雰囲気を減圧にすることが好ましい。使用する溶媒は、電池材料にダメージを与えるべく、かつ可塑剤との相溶性が良いものであれば特に限定されない。例えば、アルコール類、飽和炭化水素化合物などの有機溶媒が好ましい。

【0031】(第4工程) 前記積層物に非水電解液を含浸させる。

【0032】前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0033】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネット(EC)、プロピレンカーボネット(PC)、ブチ

レンカーボネット（B C）、ジメチルカーボネット（D MC）、ジエチルカーボネット（D E C）、エチルメチルカーボネット（E M C）、 γ -ブチロラクトン（ γ -B L）、スルホラン、アセトニトリル、1、2-ジメトキシエタン、1、3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（T H F）、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0034】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム（L i C l O₄）、六フッ化リン酸リチウム（L i P F₆）、ホウ四フッ化リチウム（L i B F₄）、六フッ化砒素リチウム（L i A s F₆）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（L i C F₃ S O₃）等のリチウム塩を挙げができる。

【0035】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0、2 m o l / 1 ~ 2 m o l / 1 とすることが望ましい。

【0036】前記第1~4工程を具备する方法により溝曲した形状の電池を得ることができる。

【0037】なお、図1においては、シート状の発電要素を下方（負極側）に溝曲させたが、図2に示すように上方（正極側）に溝曲させることもできる。この場合、負極用素材の可塑剤含有量を正極用素材の可塑剤含有量に比べて多くすればよい。また、優れた充放電性能を維持しつつ、上方に溝曲せざるには、前記正極用素材の可塑剤含有量をバインダー量に対して1、2.4~1、3.4倍にし、かつ前記負極用素材の可塑剤含有量をバインダー量に対して1、4.2~1、5.2倍にすることが好ましい。

【0038】以上詳述した本発明に係わる製造方法では、正負極用素材及び電解質用素材から可塑剤を除去すると、これら素材が収縮する性質を利用する。すなわち、可塑剤を含む正極用素材と、可塑剤を含む負極用素材と、前記正極用素材及び前記負極用素材の間に配置された可塑剤を含む電解質層用素材とを有し、前記正極用素材の可塑剤含有量が前記負極用素材に比べて多い積層物から可塑剤を除去することによって、前記正極用素材を前記負極用素材に比べて大きく収縮させることができるのである。前記積層物を負極用素材側に溝曲させることができる。得られた積層物は、非水電解液の含浸を行った後も溝曲した形状を保持することができる。従って、本発明によれば、発電要素にひび割れ等の損傷を生じさせず、つまり充放電性能を損なうことなく、かつ簡単に溝曲した形状の電池を製造することができる。

【0039】また、前記負極用素材の可塑剤含有量を前記正極用素材に比べて多くすることによって、正極側に溝曲した電池を製造することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を図面を参照

して詳細に説明する。

【0041】（実施例1）

<正極用素材の作製>活物質として組成式がL i Mn₂O₄で表されるリチウムマンガン複合酸化物を5.6重量%と、カーボンブラックを5重量%と、バインダーとしてビニリデンフロライドヘキサフルオロブリレン（V d F-H F P）の共重合体粉末を1.4重量%と、タル酸ジブチル（D B P）2.5重量%をアセトン中で混合し、ペーストを調製した。D B Pの配合量は、バインダー量の1、7.9倍に相当する量である。得られたペーストをポリエチレンレフレクレートフィルム（P E Tフィルム）上に塗布し、シート化した。得られた正極シートをアルミニウム製エキスピンドメタルからなる正極端子付き集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより正極用素材を作製した。

【0042】<負極用素材の作製>活物質としてメソファーピズビッチ炭素繊維5重量%と、バインダーとしてV d F-H F Pの共重合体粉末1.7重量%と、D B P 2.5重量%をアセトン中で混合し、ペーストを調製した。D B Pの配合量は、バインダー量の1、4.7倍に相当する量である。得られたペーストをP E Tフィルム上に塗布し、シート化した。得られた負極シートを鉛製エキスピンドメタルからなる負極端子付き集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより負極用素材を作製した。

【0043】<電解質層用素材の作製>酸化硅素粉末を3.3、3重量部と、バインダーとしてV d F-H F Pの共重合体粉末を2.2、2重量部と、D B P 4.4、5重量部をアセトン中で混合し、ペースト状にした。得られたペーストをP E Tフィルム上に塗布し、シート化し、ゲル状電解質層用素材を作製した。

【0044】<非水電解液の調製>エチレンカーボネット（E C）とジメチルカーボネット（D M C）が体積比で2：1の割合で混合された非水溶媒に電解質としてのL i P F₆をその濃度が1 m o l / 1 になるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0045】<電池の組立>得られた正極用素材及び負極用素材の間に前記電解質層用素材を配置した。これらを1対のロールで熟圧着させることによりシート状の積層物を作製した。

【0046】このような積層物をメタノール中に浸漬し、マグネットックスターラーで攪拌しながら放置した。この操作をガスクロマトグラフィーによるD B Pの濃度が2.0 p p m 以下になるまで繰り返し行うことにより前記積層物中の可塑剤を除去し、乾燥させたところ、前記積層物は、下方（負極用素材側）に溝曲した。これに前記組成の非水電解液を含浸させることにより、前述した図1に示すように下方に溝曲した厚さが0、6 mmの発電要素を作製した。前記発電要素を水蒸気に対してパリア機能を有する外装フィルムによって密封することにより、理論容量が110 m A h の溝曲したポリマー電解質

二次電池を製造した。

【0047】(実施例2)

<正極用素材の作製>実施例1と同様な組成のリチウムマンガン複合酸化物を5.6重量%と、カーボンブラックを5重量%と、バインダーとしてVdF-HFPの共重合体粉末を1.7重量%と、DBP2重量%をアセトン中に混合し、ペーストを調製した。DBPの配合量は、バインダー量の1.29倍に相当する量である。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)上に塗布し、シート化した。得られた正極シートを実施例1と同様な素材からなる正極端子付き集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより正極用素材を作製した。

【0048】<負極用素材の作製>活物質としてメソフレーズビッチ族炭織維5.8重量%と、バインダーとしてVdF-HFPの共重合体粉末1.7重量%と、DBP2.5重量%をアセトン中に混合し、ペーストを調製した。DBPの配合量は、バインダー量の1.47倍に相当する量である。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、シート化した。得られた負極シートを実施例1と同様な素材からなる負極端子付き集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより負極用素材を作製した。

【0049】前記正極用素材及び前記負極用素材の間に実施例1で説明したと同様な電解質層用素材を配置した。これらを1対のロールで熱圧着させることによりシート状の積層物を作製した。

【0050】このような積層物中の可塑剤を実施例1と同様にして除去し、乾燥させたところ、前記積層物は、上方(正極用素材側)に湾曲した。これに実施例1で説明したと同様な組成の非水電解液を含浸させることにより、前述した図2に示すように上方に湾曲した厚さが0.6mmの発電要素を作製した。前記発電要素を水蒸気に対してバリア機能を有する外装フィルムによって密封することにより、理論容量が110mAhの湾曲したポリマー電解質二次電池を製造した。

【0051】(比較例)

<正極用素材の作製>実施例1と同様な組成のリチウム

マンガン複合酸化物を5.6重量%と、カーボンブラックを2重量%と、バインダーとしてVdF-HFPの共重合体粉末を1.7重量%と、DBP2.5重量%をアセトン中に混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)上に塗布し、シート化した。得られた正極シートを実施例1と同様な素材からなる正極端子付き集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより正極用素材を作製した。

【0052】<負極用素材の作製>活物質としてメソフレーズビッチ族炭織維5.8重量%と、バインダーとしてVdF-HFPの共重合体粉末1.7重量%と、DBP2.5重量%をアセトン中に混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、シート化した。得られた負極シートを実施例1と同様な素材からなる負極端子付き集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより負極用素材を作製した。

【0053】前記正極用素材及び前記負極用素材の間に実施例1で説明したと同様な電解質層用素材を配置した。これらを1対のロールで熱圧着させることによりシート状の積層物を作製した。

【0054】このような積層物から実施例1と同様にして可塑剤を除去し、乾燥させた後、実施例1で説明したと同様な組成の非水電解液を含浸させることにより前述した図3に示すようなシート形で、厚さが0.6mmの発電要素を作製した。前記発電要素を水蒸気に対してバリア機能を有する外装フィルムによって密封することにより、理論容量が110mAhのシート形ポリマー電解質二次電池を製造した。

【0055】得られた実施例1、2及び比較例の二次電池について、1C(110mAh)の定電流、かつ4.2Vの定電圧で充電し、1C(110mAh)の定電流放電を行う充放電サイクル試験を20°Cで行い、20°Cにおけるサイクル寿命を測定し、その結果を下記表1に示す。なお、サイクル寿命は、初期容量の80%に容量が低下した際のサイクル数で示す。

【0056】

表1

	1サイクル目の放電容量	サイクル寿命
実施例1	109mAh	330サイクル
実施例2	108mAh	340サイクル
比較例	109mAh	320サイクル

表1から明らかなように、実施例1、2の二次電池は、比較例と同等に高い放電容量及び長いサイクル寿命を維持できることがわかる。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、多様な電子機器の形状に合わせて湾曲度合いを自在に調節することができ、かつ優れた性能を有する湾曲した電池の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る湾曲した電池の発電要素を示す断面図。

【図2】本発明に係る別の湾曲した電池の発電要素を示す断面図。

【図3】シート形電池の発電要素を示す断面図。

【符号の説明】

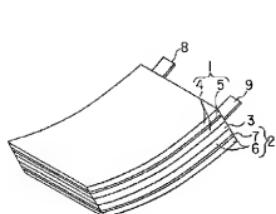
1…正極、

2 …負極、

3 …電解質層。

【図1】

【図2】



【図3】

